

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 85103765.5

⑤① Int. Cl.⁴: **B 05 D 1/02**
C 02 F 1/52

⑱ Anmeldetag: 28.03.85

⑳ Priorität: 05.04.84 DE 3412763

⑦① Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.10.85 Patentblatt 85/43

⑦② Erfinder: **Geke, Jürgen, Dr.**
Stoffeler Damm 108
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑤④ Mittel zur Koagulierung von Lacken, Wachsen und Beschichtungsmitteln.

⑤⑦ Die Erfindung betrifft Mittel zur Koagulierung von Lacken, Wachsen und Beschichtungsmitteln, insbesondere von 2-Komponenten-Polyurethan-Lacken, die eine Mischung von Cyanamid und/oder Dicyandiamid und/oder Calciumcyanamid in einer Menge von 1 bis 80 Gew. -%, in Verbindung mit üblicherweise in Koagulieremitteln enthaltenen Stoffen, enthalten.

EP 0 158 896 A2

Dr. Zt/KK
3. April 1984

05

10

Mittel zur Koagulierung von Lacken, Wachsen
und Beschichtungsmitteln

15

Die Erfindung betrifft Mittel zur Koagulierung von Lacken, Wachsen und Beschichtungsmitteln, insbesondere von Zwei-Komponenten-Polyurethanlacken.

20

Bei der Aufbringung von Lacken, Wachsen oder ähnlichen, nicht wasserlösliche organische Substanzen enthaltenden Beschichtungsmaterialien, z.B. in der Automobilindustrie, gelingt es nicht, die Materialien restlos auf die zu beschichtenden Teile aufzubringen. Speziell bei der Lackierung von Kraftfahrzeugen fällt in den Lack-spritzkabinen sogenannter "Overspray" an, der mittels Wasser aus den Lackspritzkabinen entfernt und in ein sogenanntes Beruhigungsbecken gespült wird. Um einerseits die Funktion der wasserführenden Leitungs-, Düsen- und Berieselungssysteme durch z.B. klebende Lackpartikel nicht zu stören und andererseits das umlaufende Wasser von den aufgenommenen Inhaltsstoffen zu

35

entsorgen, müssen zur Koagulierung der genannten Stoffe dem Wasser Chemikalien zugegeben werden. Dabei sollte die Entklebung der verspritzten und vom Wasser aufgenommenen Lackpartikel und deren Agglomeration zu einem austragungsfähigen Koagulat in einem Arbeitsgang
05 erfolgen.

Je nach den technisch vorhandenen Anlagen wird entweder ein Lackkoagulierungsmitel verwendet, durch das
10 das Lackkoagulat im Beruhigungsbecken flotiert, d.h. aufschwimmt, was ein Abschöpfen des Koagulats von der Wasseroberfläche ermöglicht, oder eines, durch das das Koagulat sedimentiert, wonach es mittels eines Kratzbandes vom Beckenboden abgeräumt wird.

15 Zur Koagulierung herkömmlicher, vor allem in der Automobilindustrie verwendeter Lacke stehen eine Reihe neutraler und alkalischer Produkte zur Verfügung. Um Koagulierung, d.h. Entklebung der Lackpartikel und
20 deren Agglomeration zu einem austragungsfähigen Koagulat, zu erreichen, wurden dem umlaufenden Wasser bisher alkalische pulverförmige und alkalische flüssige Produkte sowie pulverförmige neutrale Produkte zugesetzt.

25 So werden in der GB-PS 1 512 022 flockulierende, d.h. den Zusammenschluß von Teilchen unter Einwirkung intermolekular brückenbildender Makromoleküle bewirkende Agentien beschrieben. Diese setzen sich zusammen aus
30 als Klärmittel wirkenden anorganischen Metallsalzen wie Eisen(II)chlorid oder Aluminiumsulfat, und organischen kationischen Polymeren wie Polyvinylpyridin oder Polyaminen in wässriger Lösung.

35

Zusatzmittel zu Spülflüssigkeiten zur Koagulierung von Lack- und Grundiermitteln werden in der DE-OS 15 17 409 offenbart. Sie enthalten wasserlösliche Alkali- und/oder Erdalkalimetallsalze, schwer wasserlösliche Hydroxide mehrwertiger Metalle, wie Magnesium, Eisen, Aluminium oder Chrom sowie aliphatische oder cycloaliphatische Amine. Lackentklebungs- und Sedimentationsmittel, die aliphatische Carbonsäuren mit 12 oder mehr C-Atomen oder deren Alkali-, Ammonium- oder Alkanolaminsalze sowie schaumdämpfend wirkende Stoffe enthalten, werden in der DE-AS 23 47 068 beschrieben. Wässrige Lösungen zur Entaktivierung von Overspray, die Alkalien und organische Amine bzw. Alkanolamine mit Organylgruppen mit 2 bis 10 C-Atomen enthalten, werden in der DE-OS 20 06 008 beschrieben. Alkanolamine, die zusammen mit Metallsalzen und Polyetherpolyaminen in wässriger Lösung zur Entklebung von Lackspray-Partikelchen und zur Reinigung der Umlaufwässer in Lack-spritzkabinen enthalten sind, werden auch in der US-PS 39 90 986 offenbart.

Für die in jüngerer Zeit in der Automobilindustrie verstärkt eingesetzten 2-Komponenten-Polyurethan-Lacke existieren bisher keine geeigneten Koagulierungs-mittel. Bisläng wurden Polyurethanlacke zusammen mit anderen üblichen Decklacken appliziert, so daß bei der Koagulation eines Oversprays dieses Lackgemisches die zur Zeit verfügbaren Koagulierungs-mittel noch eine mehr oder weniger befriedigende Wirkung zeigten. Die Koagulierung von Lacken ausschließlich auf Polyurethan-basis gelingt jedoch mit den bisher verwendeten neutralen und alkalischen Produkten nicht. Das Koagulat klebt, hängt an den Wänden an, und ein geregelter Aus-trag des Koagulats über die üblichen Systeme ist nicht

möglich. Die schlechte Koagulation der Polyurethan-Lackreste führt nach einigen Stunden, je nach dem verwendeten Polyurethan-System, zu steinharten, selbst ausgehärteten Zusammenlagerungen von Polyurethan-Lack, die nicht bzw. nur sehr schwer entfernbar sind und die gesamte Entsorgungsanlage des Lackiersystems zum Stillstand bringen können.

Die bekannten neutralen und alkalischen Koagulierungsmittel weisen neben ihrer mangelhaften Verwendbarkeit für die Koagulation von Polyurethan-Lacken weitere Nachteile auch bei deren Verwendung zur Koagulation herkömmlicher Lacke auf: Sie benötigen eine relativ lange Zeit, um die Lackpartikelchen zu koagulieren und das zur Austragung überschüssiger Lacknebel verwendete Wasser vollständig zu entsorgen. In ungünstigen Fällen führt dies zur Ablagerung miteinander verklebender Lackteilchen in Rohrleitungssystemen direkt nach der Lackierkabine. Außerdem enthalten die meisten bekannten Koagulationsmittel Substanzen, wie z.B. anorganische Anionen (Chlorid, Sulfat), die sich im Umlaufwasser anreichern und korrosiv gegenüber verschiedenen Anlagenteilen wirken. Da aus wassertechnischen Gründen eine Verlängerung der Standzeit der Entsorgungsbäder angestrebt wird, ist eine Verwendung sich schnell anreichernder, die Funktionsfähigkeit der Anlage aus verschiedenen Gründen beeinträchtigender Substanzen unerwünscht, da sie zu einem häufigen Badwechsel zwingt.

Diesen Nachteilen versucht die vorliegende Erfindung abzuhelpen, deren Aufgabe es ist, Mittel für die problemlose Koagulierung von Lacken und anderen organischen Beschichtungsmitteln, insbesondere zur Koagu-

05 lierung von 2-Komponenten-Polyurethan-Lacken, bereit-
zustellen. Diese Mittel sollten eine lange Standzeit
der Umlaufbäder erlauben, ohne daß sich in ihnen kor-
rodierende oder in anderer Weise schädliche Verbin-
dungen anreichern. Außerdem sollte eine rasche und
wirkungsvolle Koagulierung, die auch Verklebungen und
Verstopfungen von Leitungen unmittelbar im Anschluß an
die Lackierkabine verhindert, erreicht werden.

10 Die Erfindung betrifft Mittel zur Koagulierung von
Lacken, Wachsen und Beschichtungsmitteln, insbesondere
von 2-Komponenten-Polyurethan-Lacken, die eine Mi-
schung von Cyanamid, Dicyandiamid und/oder Calcium-
15 cyanamid, in Verbindung mit üblicherweise in Koagu-
lierungsmitteln enthaltenen Stoffen, enthalten.

20 Eine äußerst wirksame Koagulierung von Lacken und an-
deren organischen Beschichtungsmitteln, insbesondere
2-Komponenten-Polyurethanlacken, gelingt überraschen-
derweise unter Verwendung einer Kombination, die Cyan-
amid, Dicyandiamid (1-Cyanoguanidin) oder Calciumcyan-
amid in wässriger Lösung bei pH-Werten zwischen 3 und
12, bevorzugt zwischen 6,5 und 8,5 enthält. Neben ei-
25 ner überraschend guten Entklebung der Lackpartikelchen
und einer Agglomeration zu einem austragungsfähigen
Koagulat, haben die genannten Cyanamide den Vorteil,
daß sie sich in Wasser langsam und kontinuierlich rück-
standsfrei zu NH_3 und CO_2 auflösen und daher das Um-
30 laufwasser in keiner Weise belasten. Der entstehende
Ammoniak ist in Lösung wie auch im Dampfschwadenraum
wirksam als Korrosionsinhibitor für Anlagenteile aus
Eisen und Stahl.

35

Die für die Koagulierung von Lacken und Beschichtungsmitteln eingesetzten Kombinationen enthalten eines oder mehrere der genannten Cyanamide in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 15 Gew.-%.

05

Die in den erfindungsgemäßen Formulierungen verwendeten Polyethylenimine liegen entweder als solche vor oder sind durch Protonierung bzw. durch Alkylierung, in der Regel durch Methylierung, des Stickstoffs kationisch modifiziert, bzw. in die entsprechenden Ammoniumsalze überführt.

10

Der Modifizierungsgrad ist dabei unterschiedlich und hängt ab vom neutralen Ausgangspolymeren, von der entsprechenden Säure zur Protonierung oder von dem entsprechenden Alkylierungsreagens. Tertiäre Stickstoffatome werden nicht vollständig protoniert bzw. alkyliert. Es sind protonierte und/oder methylierte Polyethylenimine verwendbar, deren Molekulargewichte im Bereich von etwa 5×10^4 bis 5×10^7 D, vorzugsweise von $7,5 \times 10^4$ bis 5×10^6 D liegen. Die Koagulierungsmittel enthalten die genannten Polyethylenimine in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 4 Gew.-%.

15

20

25

Da eine erhöhte Viskosität der Umlaufwässer zu einer Verschlechterung der Wirkung der eingesetzten Koagulierungsmittel führt oder sie gänzlich unwirksam macht, ist es von Vorteil, den erfindungsgemäßen Formulierungen Substanzen zuzusetzen, die eine Viskositätserhöhung verhindern und somit von vornherein eine störungsfreie Koagulierung der Lackpartikelchen bei normaler Viskosität ermöglichen. Erfindungsgemäß werden den Mitteln deswegen Calciumverbindungen zugesetzt, die

30

35

überraschenderweise allein oder in synergistischer Weise mit den Polyethyleniminen die Regeneration und Aufrechterhaltung der gewünschten Viskosität bewirken. Dazu können wasserunlösliche Calciumverbindungen -
05 beispielsweise Calciumcarbonat oder-phosphat - eingesetzt werden, die die Wässer nicht mit korrodierenden Ionen belasten und deswegen den Forderungen einer Verlängerung der Standzeit in besonderer Weise entsprechen. Es sind jedoch auch ionische Verbindungen -
10 beispielsweise Calciumnitrat oder -hydroxid - mit Erfolg einsetzbar. Bevorzugt werden nicht korrosive Calciumverbindungen, wie Calciumcarbonat oder -hydroxid, verwendet. Die Calciumverbindungen, die in einer Menge von 1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 50 Gew.-%
15 zugesetzt werden, können vollständig oder partiell durch entsprechende Magnesiumverbindungen substituiert werden, was bei der Koagulation bestimmter Lacktypen vorteilhaft ist.

20 Zur Unterstützung der Koagulationswirkung werden den erfindungsgemäßen Mitteln insbesondere dann, wenn Oversprays lösungsmittelhaltiger Lacksysteme koaguliert werden sollen, Natriumaluminium-Schichtsilikate, wie z.B. Montmorillonit oder Bentonit, und/oder Holzmehl
25 und/oder Kieselsäuren, beispielsweise Kieselsäuren vom Typ Ultrasil^R oder Aerosil^R (Firma DEGUSSA AG, Frankfurt), zugesetzt. Die in den Koagulierungsmitteln enthaltenen Mengen liegen zwischen 1 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 30 Gew.-%.

30 Speziellen Anforderungen, wie z.B. der Einstellung eines bestimmten pH-Wertes oder der antimikrobiellen Ausrüstung der Koagulierungsmittel, kann dadurch Rechnung getragen werden, daß die Mittel spezielle Zusätze
35

05 enthalten. So können gegebenenfalls Borsäure, die antimikrobielle Wirkung besitzt und gegebenenfalls auch zur pH-Wert-Einstellung beitragen kann, sowie Biozide, z.B. Formaldehyd, Isothiazoline und deren Derivate
10 sowie Pyridin-N-oxid und dessen Derivate, zugesetzt werden. Zur pH-Wert-Einstellung dienen gegebenenfalls auch Phosphorsäure, organische Säuren wie Zitronensäure oder andere, nichtkorrosive Säuren bzw. deren saure Salze, die in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 5 bis 25 Gew.-% zugesetzt werden.

15 Als weitere mögliche Bestandteile der erfindungsgemäßen Koagulierungsmittel kommen auch Korrosionsinhibitoren und Antischaummittel infrage. Als Korrosionsinhibitoren werden wasserlösliche Salze von Phosphonsäuren und Zinksalze, bevorzugt das Natriumsalz der 2-Phosphonobutan-1,2,3-tricarbonsäure oder das Zinksalz des 2-Pyridinthiol-1-oxids verwendet. Als Antischaummittel hat sich neben für diesen Zweck aus dem
20 Stand der Technik bekannten Mitteln das Produkt Dehydran F^R (Firma Henkel) bewährt.

25 Die erfindungsgemäßen Koagulierungsmittel sind geeignet zur Koagulation aller üblichen Lacktypen und organischen Beschichtungsmittel (Wachse, Unterbodenschutz). Insbesondere eignen sie sich zur Koagulation von 2-Komponenten-Polyurethanlacken im pH-Bereich von 3 bis 12, bevorzugt von 6,5 bis 8,5. In allen Fällen
30 tritt eine sehr rasche Koagulationswirkung ein, d.h. die im Umlaufwasser mitgeführten Lackpartikel werden sehr schnell entklebt, ohne daß sie an den anlagentechnischen Einrichtungen ankleben. Es werden lockere, überwiegend sandartige Koagulatpartikel gebildet, die

35

durch die Strömung des Umlaufwassers rasch weitertransportiert werden, ohne die Leitungen zu verstopfen.

05 Die Mittel können ein Aufschwimmen oder auch eine Sedimentation der Koagulatpartikel in den Beruhigungsbecken bewirken.

10 Sollte ein spezieller Anlagentyp die Sedimentation des Koagulates erfordern, so können den erfindungsgemäßen Mitteln Mischformale oder Mischether zugesetzt werden, die gegenüber bekannten, für diesen Zweck eingesetzten nichtionischen Tensiden den Vorteil haben, bei den Temperaturen des Koagulierungsprozesses (10 bis 30°C) nicht zur Ausbildung von Schaum zu führen. Mischformale (z.B. gemäß DE-OS 30 18 135) haben die allgemeine Formel $R^1-O-(AO)_m-CH_2-(OB)_n-OR^2$; Mischether (gemäß der genannten DE-OS) haben die allgemeine Formel $R^3-O-(AO)_p-R^4$, in denen die Reste R^1 und R^2 Alkylreste von Fettalkoholen mit 4 bis 16 C-Atomen, die Reste R^3 und R^4 Alkylreste von Fettalkoholen mit 4 bis 14 C-Atomen, von Ethylendiamin oder Polyglycerinen, A und B Ethylen- oder Isopropylen-Reste und m und n ganze Zahlen von 1 bis 4 sowie p eine ganze Zahl von 6 bis 30 bedeuten. Die Koagulationsmittel gemäß der Erfindung
25 enthalten gegebenenfalls derartige Mischformale oder Mischether in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 5 Gew.-%.

30 Soll jedoch ein Aufschwimmen der Koagulatpartikel in den Reinigungsbecken bewirkt werden, so werden den Lackkoagulationsmitteln Silicate und/oder Phosphate in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 3 bis 10 Gew.-%, zugesetzt. Als Silicate werden für diesen Zweck beispielsweise Wassergläser oder lösliche
35 oder unlösliche Salze an Orthokieselsäure und deren Kondensationsprodukten bzw.

deren dehydratisierten Derivaten (Metakieselsäuren) eingesetzt; als Phosphate finden lösliche oder unlösliche Salze von Orthophosphorsäure und deren Kondensationsprodukten bzw. deren dehydratisierten Derivaten Verwendung.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Lackkoagulationsmittel erfolgt durch Vermischen der entsprechenden Wirkstoffe in den angegebenen Mengenverhältnissen. Diese Mischungen können dann zu gegebener Zeit bzw. am Einsatzort durch einfaches Lösen bzw. Suspendieren in der jeweiligen Menge Wasser in die gewünschte flüssige Konzentratform bzw. Suspension gebracht und so dem Umlaufwasser zugesetzt werden. Die Zugabe erfolgt zweckmäßig an einer Stelle mit kräftiger Turbulenz des Umlaufwassers bei laufender Pumpe, um eine schnelle Verteilung zu gewährleisten.

Die Dosierung der erfindungsgemäßen Koagulationsmittel erfolgt entweder kontinuierlich mittels geeigneter Dosiergeräte oder diskontinuierlich, z.B. einmal pro Tag. Dabei werden dem Umlaufwasser die erfindungsgemäßen Koagulationsmittel in einer solchen Menge zugesetzt, daß der Gesamtgehalt aller Komponenten 1 bis 50 ppm pro Stunde Betriebszeit der Anlage beträgt. Dies entspricht einer Menge von 1 bis 50 g pro m³ des in der Anlage enthaltenen Umlaufwassers.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Rezepturen der erfindungsgemäßen pulverförmigen Koagulationsmittel sind die folgenden, wobei sich die Angaben als Gewichtsprozente verstehen:

Beispiele

1. 8% Cyanamid
32% Calciumcarbonat
05 28% Calciumphosphat
20% Holzmehl
10% Bentonit
2% protoniertes Polyethylenimin
(MG: ca. $2 \cdot 10^5$ D), in Form einer 50 %igen
10 wäßrigen Lösung (Super Floc C 577^R, Firma Ame-
rican Cyanamid Co., New York)
2. 10% Dicyandiamid
11% Calciumhydroxid
15 48% Calciumcarbonat
18% Bentonit
3% protoniertes Polyethylenimin
(MG: ca. $2 \cdot 10^5$ D), in Form einer 50 %igen
wäßrigen Lösung (Super Floc C 577^R, Firma Ame-
20 rican Cyanamid Co., New York)
7% Borsäure
3% Butylglykolformal der Formel $C_{12-14}H_{25-29}O-$
 $(CH_2CH_2O)_4-CH_2-(OCH_2CH_2)-OC_4H_9$
- 25 3. 13% Calciumcyanamid
20% Calciumcarbonat
14% Calciumoxid
18% Magnesiumcarbonat
12% Kieselsäure (Aerosil^R, Firma DEGUSSA, Frank-
30 furt)
2% protoniertes Polyethylenimin
(MG: ca. $2 \cdot 10^5$ D), in Form einer 50 %igen
wäßrigen Lösung (Super Floc C 577^R, Firma Ame-
35 rican Cyanamid Co., New York)

- 20% Natriumdihydrogenphosphat
1% Isothiazolinderivat (Kathon 886 MW^R, Firma
Rhom und Haas, Philadelphia)
- 05 4. 6 % Mischung aus Cyanamid/Dicyandiamid (50/50)
 20 % Calciumhydroxid
 20 % Aluminiumsulfat
 0,5% Polyacrylamid
 49 % Bentonit
- 10 . 2 % Talkum
 - 2,5% Adipinsäure
5. 7,0 % Cyanamid
 3,0 % Talkum
- 15 - 2,4 % Adipinsäure
 20,0 % Aluminiumsulfat
 50,0 % Bentonit
 0,6 % Polyacrylamid
 17,0 % Calciumoxid
- 20
6. 43,0 % Calciumcarbonat
 38,0 % Natriumsulfat
 9,0 % Natriumcarbonat
 5,0 % Kaliumhydroxid
- 25 5,0 % Calciumcyanamid
7. 5,0 % Mineralöl
 15,0 % Natriumcarbonat
 12,5 % Natriumdihydrogenphosphat
- 30 24,0 % Aluminiumsulfat
 12,5 % Natriumchlorid
 22,0 % Calciumcarbonat
 9,0 % 1-Cyanoguanidin (Dicyandiamid)

8. 4,0 % Dicyandiamid (1-Cyanoguanidin)
4,0 % Calciumcyanamid
4,0 % Cyanamid
5,0 % Natronwasserglas (Portil AW^R)
05 7,0 % Calciumhydroxid
25,0 % Calciumoxid
12,0 % Magnesiumcarbonat
24,0 % Bentonit
9,0 % Borsäure
10 4,0 % 2-Phosphonobutan-1,2,4-tri-carbonsäure
1,0 % Dehydran F^R
1,0 % Kathon 886 MW^R

15

20

25

30

35

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 05 1. Mittel zur Koagulierung von Lacken, Wachsen und Beschichtungsmitteln, insbesondere zur Koagulierung von Zweikomponenten-Polyurethanlacken, enthaltend Cyanamid und/oder Dicyandiamid und/oder Cyanamid-Salze in Verbindung mit üblicherweise in Koagulierungsmit-
- 10 teln enthaltenen Stoffen.
2. Koagulierungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Cyanamid und/oder Dicyandiamid und/ oder Cyanamid-Salze in einer Menge von 1 bis
- 15 80 Gew.-% enthalten.
3. Koagulierungsmittel nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie Dicyandiamid und/oder Calcium-Cyanamid enthalten.
- 20 4. Koagulierungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als üblicherweise in Koagulierungsmit-
- 25 teln enthaltene Stoffe
- b) Calcium- und/oder Magnesiumverbindungen in einer Menge von 1 bis 95 Gew.-% und/oder
- c) Polyethylenimine und/oder deren protonierte oder alkylierte Derivate in einer Menge von 1 bis
- 30 20 Gew.-% und/oder
- d) Natriumaluminumschichtsilikate und/oder Kieselsäuren und/oder Holzmehl in einer Menge von 1 bis
- 95 Gew.-%
- enthalten.
- 35

5. Koagulierungsmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich

05

e) anorganische und/oder organische Säuren oder deren saure Salze in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-% und/oder

f) Mischformale bzw. Mischether in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-% und/oder

g) Silicate und/oder Phosphate in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-%

10

enthalten.

6. Koagulierungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie

15

a) Cyanamid und/oder Dicyandiamid und/oder Calciumcyanamid in einer Menge von 5 bis 15 Gew.-%,

b) Calcium- und/oder Magnesiumverbindungen in einer Menge von 30 bis 50 Gew.-%,

c) Polyethylenimine und/oder deren Derivate in einer Menge von 1 bis 4 Gew.-%,

20

d) Natriumaluminiumschichtsilikate und/oder Kieselsäuren und/oder Holzmehl in einer Menge von 10 bis 30 Gew.-%,

e) anorganische und/oder organische Säuren oder deren saure Salze in einer Menge von 5 bis 25 Gew.-% sowie gegebenenfalls

25

f) Mischformale bzw. Mischether in einer Menge von 2 bis 5 Gew.-% oder

g) Silicate und/oder Phosphate in einer Menge von 3 bis 10 Gew.-%

30

enthalten.

7. Koagulierungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Methylierung oder Protonierung kationisch modifizierte Polyethylenimine

35

mit Molekulargewichten im Bereich von 5×10^4 bis 5×10^7 D, vorzugsweise von $7,5 \times 10^4$ bis 5×10^6 D, enthalten.

- 05 8. Koagulierungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Natriumaluminiumschichtsilikate Montmorillonit oder Bentonit enthalten.
- 10 9. Koagulierungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Säuren Borsäure, Phosphorsäure, Zitronensäure oder andere nichtkorrosive Säuren bzw. deren saure Salze enthalten.
- 15 10. Koagulierungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie Mischformale der allgemeinen Formel $R^1-O-(AO)_m-CH_2-(OB)_n-OR^2$ bzw. Mischether der allgemeinen Formel $R^3-O-(AO)_p-R^4$, in denen die
20 Reste R^1 und R^2 Alkylreste von Fettalkoholen mit 4 bis 16 C-Atomen, die Reste R^3 und R^4 Alkylreste von Fettalkoholen mit 4 bis 14 C-Atomen, von Ethylendiamin oder Polyglycerinen, A und B Ethylen- oder Isopropylen-Reste und m und n ganze Zahlen von 1 bis 4 sowie p eine ganze Zahl von 6 bis 30 bedeuten, enthalten.
- 25 11. Koagulierungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie gegebenenfalls Korrosionsinhibitoren, bevorzugt wasserlösliche Salze von Phosphonsäuren oder Zinksalze enthalten.
- 30 12. Koagulierungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie gegebenenfalls Biozide, bevorzugt Formaldehyd, Isothiazoline und deren Derivate oder Pyridin-N-oxid und dessen Derivate, enthalten.
- 35

13. Koagulierungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, daß sie gegebenenfalls
Antischaummittel enthalten.

05

10

15

20

25

30

35